

Ekkehard Lindner und Udo Kunze

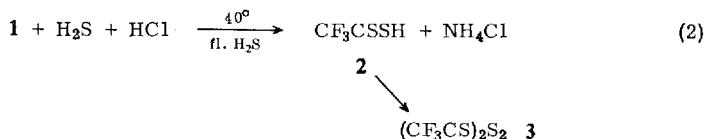
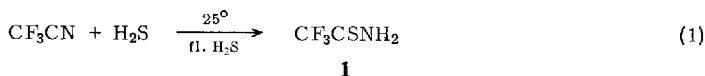
Präparative und komplexchemische Untersuchungen an der Trifluordithioessigsäure und einiger ihrer Derivate

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

(Eingegangen am 28. April 1969)

Partielle Thiolyse von CF_3CN mit H_2S bei Raumtemperatur liefert das blaßgelbe CF_3CSNH_2 (**1**), das im Gegensatz zu CH_3CSNH_2 zur Komplexbildung mit Metallen ungeeignet ist und auch nicht protoniert werden kann. Verwendet man zusätzlich HCl , so entsteht als weiteres Thiolyseprodukt bei 40° CF_3CSSH (**2**). Als Nebenprodukt wurde stets $(\text{CF}_3\text{CS})_2\text{S}_2$ (**3**) isoliert. Durch Umsetzung von **2** mit Schwermetallsalzlösungen wurden die Komplexe **4–9** erhalten. Struktur- und Bindungsverhältnisse von **1**, **2** und **3** ließen sich durch IR-, Raman-, $^1\text{H-NMR}$ - und massenspektroskopische Untersuchungen aufklären.

Vor kurzem berichteten wir über die Synthese der Trifluordithioessigsäure (**2**)¹⁾. Sie entsteht durch zweistufige Thiolyse von CF_3CN mit flüssigem H_2S und HCl bei 40° und 28 at im Einschlußrohr, wobei als Zwischenprodukt Trifluorthioacetamid (**1**) auftritt:



Als Nebenprodukt bei der Darstellung von **2** wurde stets Bis(trifluorthioacetyl)-disulfid (**3**) beobachtet. Durch Umsetzung von CF_3CSSH (**2**) mit wäßr. Pb^{II} -Salzlösungen entsteht das gelbe, schwerlösliche $(\text{CF}_3\text{CSS})_2\text{Pb}$ (**9**)¹⁾. Es lag nun nahe, die bei der Synthese von **2** auftretenden Derivate **1** und **3** näher zu charakterisieren; außerdem wurde untersucht, welche Metalle, außer Blei, sich dazu eignen, Komplexverbindungen mit **2** zu bilden.

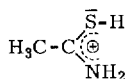
¹⁾ E. Lindner und H.-G. Karmann, *Angew. Chem.* **80**, 319 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 301 (1968).

I. Darstellung und Eigenschaften von CF_3CSNH_2 (**1**) und $(\text{CF}_3\text{CS})_2\text{S}_2$ (**3**)

CF_3CSNH_2 (**1**) entsteht gemäß Gl. (1) als primäres Thiolyseprodukt von CF_3CN in Form langer, blaßgelber, äußerst flüchtiger Nadeln vom Schmp. 44° , die in flüssigem H_2S schwerlöslich sind. Die gleiche Verbindung wurde im übrigen schon früher von *Reilly* und *Brown*²⁾ bzw. *Walter* und *Curtis*³⁾ auf ähnlichem Wege erhalten; die genannten Autoren erwähnten jedoch nichts über deren Eigenschaften, außerdem verlief die Thiolyse nicht bis **2**, da keine geeigneten Katalysatoren verwendet wurden.

CF_3CSNH_2 (**1**) ist in allen polaren und — im Gegensatz zu CH_3CONH_2 — auch in unpolaren Lösungsmitteln mit Ausnahme von kaltem Petroläther leicht löslich. Die wäßr. Lösung reagiert neutral und zersetzt sich nach einigen Tagen.

In einer ausführlichen spektroskopischen Arbeit berichten *Kutzelnigg* und *Mecke*⁴⁾ über das komplexchemische Verhalten von CH_3CSNH_2 gegenüber Kupfer(I)-chlorid und über die Existenz eines Thioacetamid-Kations. Auf Grund einer S—H-Bande im IR-Spektrum des letzteren kommt dem Kation eine Thionium-Struktur entsprechend



zu. Eigene Versuche haben ergeben, daß das trifluorierte Thioamid **1** im Gegensatz zu CH_3CSNH_2 mit CuCl keinen Komplex bildet. Bei dieser Umsetzung entsteht lediglich ein gelbbrauner Niederschlag, der in der Hauptsache aus Cu_2S bestehen dürfte.

Bei der Einwirkung von CF_3CSNH_2 (**1**) auf $\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$ erfolgt kein Protonenübergang zum Thioamid; es werden nur geringe Mengen NH_4Cl festgestellt, das durch Hydrolyse von **1** entsteht.

Das völlig andersartige Verhalten von **1** gegenüber CH_3CSNH_2 läßt sich auf die durch den induktiven Effekt der CF_3 -Gruppe bedingte geringere Elektronendichte am N- und S-Atom zurückführen. Die Nucleophilie des Stickstoffs bzw. des Schwefels wird derart vermindert, daß weder Cu^+ -Ionen stabilisiert, noch Protonen addiert werden können.

Wie früher schon erwähnt, kann eine weitere Thiolyse von **1** nur dann bewirkt werden, wenn neben dem flüssigen H_2S gleichzeitig flüssiges HCl vorliegt. Somit wird der Stickstoff der Amidgruppe als NH_4Cl abgefangen, das in flüssigem H_2S schwerlöslich ist.

Leitfähigkeitsmessungen an **2** haben ergeben, daß sich dieses in Acetonitril wie eine schwache Säure verhält; bei großer Verdünnung konnte nämlich eine starke Zunahme der Äquivalentleitfähigkeit (vgl. Abbild.) beobachtet werden.

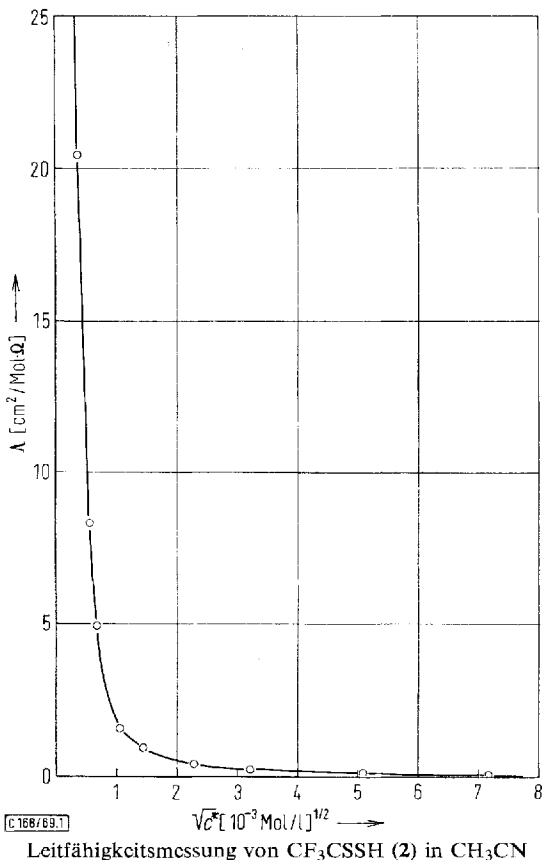
Bei der Darstellung von **2** beobachtet man stets auch die Bildung wechselnder Mengen von Bis(trifluorothioacetyl)-disulfid (**3**), was auf die Temperaturempfindlichkeit von **2** zurückzuführen ist. Eine mindestens dreitägige Reaktionsdauer bei 40° ist jedoch notwendig, um eine nahezu quantitative Thiolyse von CF_3CN zu erreichen.

²⁾ *W. L. Reilly* und *H. C. Brown*, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 6032 (1956).

³⁾ *W. Walter* und *J. Curtis*, *Chem. Ber.* **93**, 1511 (1960).

⁴⁾ *W. Kutzelnigg* und *R. Mecke*, *Spectrochim. Acta* [London] **17**, 530 (1961).

Im Gegensatz zu früheren Angaben¹⁾ ist **3** eine kristalline, farblose Verbindung vom Schmp. 78°, die leicht sublimiert und sich thermisch und gegenüber Luftsauerstoff als außerordentlich beständig erweist.



II. Das Verhalten der Trifluordithioessigsäure (**2**) gegenüber Schwermetallsalzen

Während aliphatische⁵⁻⁷⁾ und aromatische⁷⁻¹⁰⁾ Dithiocarboxylate schon seit langem bekannt sind, wurden Salze perfluorierter Dithiocarbonsäuren bisher noch nicht beschrieben. Eigene Versuche haben nun gezeigt, daß Alkalitrifluordithioacetate infolge ihrer großen Labilität nicht zugänglich sind, so daß lediglich von gewissen Schwermetallkationen Derivate von **2** isoliert werden konnten.

Man gewinnt diese Komplexe im allgemeinen durch Einwirkung einer ätherischen Lösung von **2** auf einen Überschuß acetatgepufferter Schwermetallsalzlösung:

⁵⁾ J. Houben und H. Pohl, Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 1303 (1907).

⁶⁾ J. Houben und H. Pohl, Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 1725 (1907).

⁷⁾ A. Hantzsch und W. Bucerius, Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 793 (1926).

⁸⁾ J. Houben, Ber. dtsh. chem. Ges. **39**, 3219 (1906).

⁹⁾ W. Hieber und R. Brück, Z. anorg. allg. Chem. **269**, 13 (1952).

¹⁰⁾ C. Furlani und M. L. Luciani, Inorg. Chem. **7**, 1586 (1968).



4: $\text{M}^{n+} = \text{Cu}^{2+}$, gelb bzw. blauschwarz

5: $\text{M}^{n+} = \text{Ag}^+$, gelb

6: $\text{M}^{n+} = \text{Cd}^{2+}$, gelb

7: $\text{M}^{n+} = \text{Hg}^{2+}$, gelb

8: $\text{M}^{n+} = \text{Tl}^+$, ocker

9: $\text{M}^{n+} = \text{Pb}^{2+}$, orange

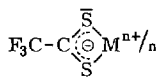
Charakteristisch ist ihre Temperatur- und Hydrolyseempfindlichkeit. So zersetzen sich die Cu(4)-, Tl(8)- und Pb(9)-Komplexe schon oberhalb von Raumtemperatur merklich; die Ag(5)- und Hg(7)-Komplexe sind dagegen wesentlich stabiler und zerfallen erst oberhalb 80°.

Ähnlich verhalten sie sich gegenüber Wasser: während sich 4, 5, 8 und 9 bei Berührung mit der Reaktionslösung schon nach wenigen Stunden nahezu vollständig zersetzen, zerfällt 7 erst nach 1–2 Tagen. In trockenem Zustand sind indessen alle Verbindungen an der Luft längere Zeit haltbar, unterhalb –20° unter N₂-Atmosphäre praktisch unbegrenzt.

Insgesamt ergibt sich, daß die Trifluordithioacetate 4–9 infolge des elektronenziehenden Effektes der CF₃-Gruppe wesentlich instabiler sind als die entsprechenden Salze der Dithiobenzoe- und Dithioessigsäure. Als Konsequenz dieses induktiven Einflusses ergibt sich die verminderte Nucleophilie der beiden S-Atome in der CS₂-Gruppierung.

Während von der Dithiobenzoe- und Dithioessigsäure Salze aus allen Gruppen des Periodensystems bekannt sind, lassen sich von 2 nur solche aus der 1. und 2. Nebengruppe und der 3. und 4. Hauptgruppe darstellen. So erhält man z. B. mit Mn²⁺-Ionen überhaupt keine Fällung; Umsetzungen mit Metallen der 8. Nebengruppe führen zu rascher Sulfidabscheidung. Die Stabilität der Metalltrifluordithioacetat-Komplexe nimmt also von links nach rechts im Periodensystem ab. Als Ursachen können einerseits die schon erwähnte geringe Nucleophilie der beiden S-Atome, andererseits aber auch die nicht aufgefüllten d-Niveaus der ersten acht Übergangsmetalle jeder Periode angesehen werden. Bei den bisher bekannten Trifluordithioacetaten 4–9 besitzen alle Metalle außer Cu^{II} ein voll besetztes d-Niveau. Nahezu alle Schwermetallsalze sind ausgesprochen schwerlöslich in sämtlichen Lösungsmitteln und lassen sich daher manchmal nicht analysenrein darstellen.

Wenn auch Röntgenstrukturuntersuchungen an Metalltrifluordithioacetaten bisher fehlen, liegt es doch nahe, zumindest in den Cd(6)-, Pb(9)- und evtl. Hg(7)-Verbindungen folgende Struktureinheit anzunehmen:



Auch *Furlani* und *Luciani*¹⁰⁾ diskutieren in einer Arbeit über Metall-dithiobenzoate das Vorliegen solcher Einheiten. Diese wurden von *Bonamico* und *Dessy*¹¹⁾ am Beispiel des Pd-Bis- und Cr-Tris-dithiobenzoats sogar durch Röntgenstrukturuntersuchungen nachgewiesen.

11) *M. Bonamico* und *G. Dessy*, Chem. Commun. 1968, 483.

Der zu erwartenden stöchiometrischen Zusammensetzung gehorchen die Ag-, Cd- und Pb-Komplexe: CF_3CSSAg (**5**), $(\text{CF}_3\text{CSS})_2\text{Cd} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**6**) und $(\text{CF}_3\text{CSS})_2\text{Pb}$ (**9**). Die Analyse der Hg-Verbindung **7** weist auf ein basisches Salz der Zusammensetzung $(\text{CF}_3\text{CSS})_2\text{Hg} \cdot \text{HgO}$ (**7**) hin; der analoge Komplex ist übrigens auch von der Trifluor-essigsäure bekannt¹²⁾.

Die Umsetzung von $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ mit **2** unterscheidet sich von der Darstellung der übrigen Schwermetallkomplexe. Schon in saurem Medium entsteht eine tiefviolette ätherische Lösung neben geringen Mengen eines gelbbraunen Niederschlags. Aus der ätherischen Phase lassen sich mit Petroläther blauschwarze Kristalle ausfällen, die nach einigen Wochen in hellerfarbene Zersetzungsprodukte mit höherem C-Gehalt übergehen. Es dürfte sich hierbei um verschiedene Hydrate von $(\text{CF}_3\text{CSS})_2\text{Cu}$ (**4**) handeln, da die Unterschiede in der Zusammensetzung sich nur über einen geringen Bereich erstrecken¹²⁾. Die Elementaranalyse ergibt für die gelbe Verbindung die Formel $(\text{CF}_3\text{CSS})_2\text{Cu} \cdot (1-2)\text{H}_2\text{O}$ (**4a**) und für die blauschwarze $(\text{CF}_3\text{CSS})_2\text{Cu} \cdot (4-5)\text{H}_2\text{O}$ (**4b**).

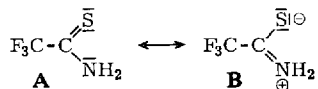
Auf Grund der unterschiedlichen Lösungsseigenschaften und Farben der beiden Hydrate dürften **4a** und **4b** verschiedene Strukturen zukommen. Näheres kann aber nur mit Hilfe einer Röntgenstrukturuntersuchung ausgesagt werden, die noch aussteht.

Bei der vorsichtigen Entwässerung von **4b** im Hochvakuum konnte **4a** nicht erhalten werden; vielmehr beobachtet man denselben Effekt wie bei längerem Stehenlassen der Substanz bei Raumtemperatur, nämlich Farbaufhellung, Zunahme des Kohlenstoff- und Abnahme des Wasserstoff-Gehaltes. Außerdem löst sich **4b** nach der Isolierung nur in geringem Maße wieder in Äther.

III. Spektroskopischer Teil

1. IR- und Raman-Spektren

Für **I** sind die beiden intensiven Banden bei 1397 und 1346/cm (Lösung in CS_2 , vgl. auch Tab. 1) charakteristisch, die den gekoppelten $\text{C}=\text{N}$ - bzw. $\text{C}=\text{S}$ -Valenzschwingungen entsprechen. Wenn auch eine Unterscheidung zwischen beiden Spezies nicht möglich ist, so dürfte doch der kürzerwelligen Bande mehr CN-Charakter zukommen, da in den Thioamiden im Gegensatz zu den Amiden die mesomere Form **B** bevorzugt wird:



Die Absorptionen bei 1210 und 1155/cm (Lösung in CH_3CN , vgl. Tab. 1) können eindeutig der symmetrischen und der antisymmetrischen CF_3 -Valenzschwingung zugeordnet werden. Die Entartung der $\nu_{\text{as}}\text{CF}_3$ gemäß dem Übergang $\text{C}_{3v} \rightarrow \text{C}_3$ ist hier also wie bei $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ^{13,14)} nicht aufgehoben. Im Bereich zwischen 3500 und 3200/cm erscheinen schließlich die charakteristischen NH_2 -Valenzschwingungen.

¹²⁾ F. Swarts, Bull. Soc. chim. Belgique **48**, 176 (1939).

¹³⁾ R. E. Kagarise, J. chem. Physics **27**, 519 (1957).

¹⁴⁾ W. V. F. Brooks und C. M. Haas, J. physic. Chem. **71**, 650 (1967).

Tab. 1. Einige charakteristische Valenzschwingungen von CF_3CSNH_2 (**1**) (in cm^{-1})

| In CS_2 -Lösung | In CH_3CN -Lösung | Zuordnung |
|--------------------------|-----------------------------------|---|
| 3500 m | — | $\nu_{\text{as}}\text{NH}_2$ |
| 3383 mst | 3330 s | } $\nu_{\text{s}}\text{NH}_2$ |
| 3200 s | 3205 m | |
| 1397 st | — | } $\nu\text{C}=\text{N} + \nu\text{C}=\text{S}$ |
| 1346 m | — | |
| 1215 st | 1210 m | $\nu_{\text{s}}\text{CF}_3$ |
| 1146 st | 1155 st | $\nu_{\text{as}}\text{CF}_3$ |

Bisher war es unmöglich, im IR-Spektrum von CF_3CSSH (**2**) die CF_3 - und CS_2 -Valenzschwingungen zuzuordnen, da beide im selben Bereich absorbieren. Diese Schwierigkeit konnte durch Hinzuziehung der Raman-Spektren behoben werden. Die Entartung der $\nu_{\text{as}}\text{CF}_3$ ist im Gegensatz zu **1** offensichtlich aufgehoben, so daß im IR-Spektrum vier Absorptionen hoher Intensität entstehen. Der antisymmetrischen CS_2 -Valenzschwingung wurde die Bande bei $1253/\text{cm}$ (vgl. Tab. 2) zugeschrieben, da sie im IR-Spektrum am stärksten und im Raman-Spektrum depolarisiert auftritt. Sie ist damit um ca. $40/\text{cm}$ gegenüber der $\nu_{\text{as}}\text{CS}_2$ in CH_3CSSH nach kürzerer Wellen verschoben¹⁵⁾, was auf den elektronenziehenden Effekt der CF_3 -Gruppe zurückzuführen ist. Auf Grund der hohen Intensität im Raman-Spektrum wurde die Bande bei $694/\text{cm}$ (in CCl_4 -Lösung, vgl. Tab. 2) der symmetrischen CS_2 -Valenzschwingung zugeordnet. Die Festlegung der in Tab. 2 angegebenen CF_3 -Valenzschwingungen gelang auf Grund der ausgezeichneten Übereinstimmung der Banden nach Lage, Form und Intensität mit denjenigen von CF_3COCl ¹⁶⁾ und $\text{CF}_3\text{COP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ¹⁷⁾. Die S—H-Absorption zeichnet sich durch ihre konstante Lage und hohe Intensität im Raman-Spektrum aus und wird bei $2573/\text{cm}$ (in CCl_4 -Lösung) gefunden. Im IR-Spektrum erscheint die S—H-Bande bei $2577/\text{cm}$ (in CCl_4 -Lösung) mit geringer Intensität. Bei der Deuterierung von **2** verschwindet sie; dafür erscheint bei $1874/\text{cm}$ (in CCl_4 -Lösung) eine neue Absorption, die eindeutig der S—D-Valenzschwingung entspricht.

Tab. 2. Charakteristische Frequenzen des IR- und Raman-Spektrums von CF_3CSSH (**2**) (in cm^{-1})

| In CCl_4 -Lösung | | In CS_2 -Lösung | | Zuordnung |
|---------------------------|----------|--------------------------|----------|-------------------------------|
| IR | Raman | IR | Raman | |
| 2577 s | 2573 sst | 2580 s | 2563 sst | $\nu\text{S—H}$ |
| 1298 st | 1300 m | 1298 st | 1297 m | $\nu_{\text{s}}\text{CF}_3$ |
| 1253 sst | 1253 s | 1253 sst | 1251 s | $\nu_{\text{as}}\text{CS}_2$ |
| 1177 st | 1180 m | 1177 sst | 1177 m | $\nu_{\text{s}}\text{FCF}_2$ |
| 1116 st | 1109 m | 1108 sst | 1107 m | $\nu_{\text{as}}\text{FCF}_2$ |
| 691 m | 694 m | 690 m | 691 st | $\nu_{\text{s}}\text{CS}_2$ |

¹⁵⁾ R. Mecke und H. Spiesscke, Chem. Ber. **89**, 1110 (1956).

¹⁶⁾ C. V. Berney, Spectrochim. Acta [London] **20**, 1437 (1964).

¹⁷⁾ E. Lindner und H. Kranz, Chem. Ber. **101**, 3438 (1968).

Die IR- und Raman-Spektren von $(CF_3CS)_2S_2$ (**3**) stimmen in den wesentlichen Zügen mit denjenigen von **2** überein. Charakteristisch ist die im IR-Spektrum neu auftretende starke Bande bei 1136/cm (in CS_2 -Lösung), die wohl auf eine Aufspaltung der antisymmetrischen CS_2 -Valenzschwingung zurückzuführen ist.

Die in den IR- und Raman-Spektren der Schwermetallsalze **5** und **9** auftretenden Banden im Bereich von 1300–1100/cm entsprechen weitgehend denen der freien Säure **2** (s. Tab. 3). Die Valenzschwingungen liegen im allgemeinen bei etwas niedrigeren Frequenzen, was auf eine Verschiebung der Elektronendichte vom Metall zum Ligand hindeutet.

Tab. 3. Charakteristische Frequenzen der IR- (fest KBr) und Raman- (Festkörper) Spektren von CF_3CSSAg (**5**) und $(CF_3CSS)_2Pb$ (**9**) (in cm^{-1})

| CF_3CSSAg (5) | | $(CF_3CSS)_2Pb$ (9) | | Zuordnung |
|--------------------------|---------|------------------------------|---------|------------------|
| IR | Raman | IR | Raman | |
| 1297 st | 1306 st | 1293 st | — | $\nu_s CF_3$ |
| 1242 sst | 1241 s | 1243 sst | 1244 st | $\nu_{as} CS_2$ |
| 1172 st | 1141 m | 1170 st | 1126 st | $\nu_s FCF_2$ |
| 1099 sst | 1090 s | 1093 sst | 1097 st | $\nu_{as} FCF_2$ |
| 670 m | 647 st | 662 m | 649 m | $\nu_s CS_2$ |

Über eine vollständige Interpretation der IR- und Raman-Spektren der einzelnen Verbindungen wird in Kürze an anderer Stelle berichtet werden.

2. 1H -NMR-Spektren¹⁸⁾

Das 1H -NMR-Spektrum von **1** (in CCl_4 -Lösung) zeigt ein einziges breites Signal zwischen τ 0.5 und 3, das nur der NH_2 -Gruppe zugeordnet werden kann. Dessen Maximum liegt bei etwa τ 2 und damit in dem für Amide zu erwartenden Bereich¹⁹⁾.

Wesentlich komplizierter ist das 1H -NMR-Spektrum von **2**. Es zeigt eine Signalgruppe komplexer Struktur bei τ 7.35, bestehend aus fünf einzelnen Signalen, deren Intensität nach Deuterierung stark abnimmt. Da diese bei CF_3CSNH_2 (**1**) und $(CF_3CS)_2S_2$ (**3**) nicht auftreten, können sie mit ziemlicher Sicherheit dem Proton der $CSSH$ -Gruppe zugeordnet werden. Die chemische Verschiebung liegt zwischen der von aromatischen (τ 6.3–7.0) und aliphatischen (τ 8.4–9.0) Thiolen²⁰⁾.

3. Massenspektren von **2**²¹⁾

Tab. 4 gibt einen Überblick über das Massenspektrum von **2** mit einer Zuordnung der wichtigsten Peaks. Molekülpeak 146.

¹⁸⁾ Für die Aufnahme und Diskussion der 1H -NMR-Spektren danken wir Herrn Dr. K. Geibel vom Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg.

¹⁹⁾ L. H. Meyer, A. Saika und H. S. Gutowsky, J. Amer. chem. Soc. **75**, 4567 (1953).

²⁰⁾ J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, High Resolution NMR Spectroscopy, Vol. II, 1. Aufl., S. 956, Pergamon Press Ltd., Oxford 1966.

²¹⁾ Für die Aufnahme und Diskussion des Massenspektrums danken wir Herrn Dr. A. Haag vom Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg.

Tab. 4. Massenspektrum von CF_3CSSH (**2**) (I = relative Intensität, bez. auf den stärksten Peak $I = 90$)

| Masse | I | Zuordnung | Masse | I | Zuordnung | Masse | I | Zuordnung |
|-------|------|------------------------------|-------|------|-----------------|-------|------|---------------------------|
| 146 | 33 | CF_3CSSH^+ | 94 | 4.5 | ? | 46 | 11 | CH_2S^+ ? |
| 128 | 3.5 | $\text{CHF}_2\text{CSSH}^+?$ | 77 | 26 | CSSH^+ | 45 | 90 | CHS^+ |
| 127 | 11 | CF_2CSSH^+ | 76 | 20 | CS_2^+ | 44 | 16.5 | CS^+ |
| 116 | 20 | ? | 69 | 30 | CF_3^+ | 34 | 62 | H_2S^+ |
| 115 | 2.5 | ? | 64 | 45 | $\text{S}_2^+?$ | 33 | 35.5 | SH^+ |
| 114 | 13.5 | CF_3CHS^+ | 63 | 13 | ? | 32 | 48 | S^+ |
| 113 | 9 | CF_3CS^+ | 59 | 3 | ? | 31 | 8 | CF^+ |
| 107 | 3.5 | ? | 58 | 5 | ? | 28 | 27 | ? |
| 96 | 7.5 | ? | 57 | 2 | ? | | | |
| 95 | 10 | CFS_2^+ | 47 | 33.5 | ? | | | |

Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Behrens danken wir aufrichtig für die großzügige Förderung unserer Arbeiten. Unser Dank gilt weiterhin der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen und für die Überlassung des Raman-Laser- und IR-Gerätes. Außerdem sind wir dem *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie*, für die finanzielle Förderung unserer Arbeit zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Alle Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in N_2 -Atmosphäre oder i. Vak. ausgeführt; die verwendeten Lösungsmittel müssen getrocknet sein. Die Reaktionen in flüssigem H_2S erfolgen in dickwandigen (2 mm) Einschlußrohren von ca. 2 cm Durchmesser und 50 ccm Inhalt.

Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman IR-7 Gitterspektrographen mit NaCl-Vorzerlegungsprisma, die Raman-Spektren mit einem Coderg Ramanspektrophotometer, Modell PH 1, und Spectra Physics Laser aufgenommen. Das Massenspektrum wurde mit dem Massenspektrometer CH 4 der Firma Varian MAT GmbH aufgezeichnet. Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit einem JNM-C-60 H Spektrometer der Firma Japan Electron Optics Laboratory und Co. erhalten.

1. *Trifluorothioacetamid* (**1**): Nach der Vorschrift von Lindner und Karmann¹⁾ kondensiert man in ein Einschlußrohr CF_3CN , erhalten aus 38 g (336 mMol) CF_3CONH_2 und 100 g (350 mMol) P_4O_{10} , zusammen mit der drei- bis vierfachen Menge flüssigem H_2S und 4 ccm HCl und läßt einen Tag bei Raumtemperatur reagieren. Nach dem Öffnen des Einschlußrohres dampft man überschüss. H_2S und HCl ab. Der Rückstand wird mit kaltem Petroläther aufgenommen, filtriert (G 3) und zur Entfernung geringer Mengen **2** mehrmals gewaschen. Zur Abtrennung von NH_4Cl wird **1** in Äther gelöst und filtriert (G 3). Nach Abziehen des Äthers wird **1** aus Petroläther umkristallisiert. Man erhält in ca. 80proz. Ausb. blaßgelbe Nadeln vom Schmp. $43-44^\circ$ (Sdp.₇₆₀ $\approx 150^\circ$). Die Substanz ist unter Luft- und Feuchtigkeitsschluß unbegrenzt haltbar.

$\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_3\text{NS}$ (129.1) Ber. C 18.60 H 1.57 N 10.84 S 24.83
 Gef. C 18.53 H 1.84 N 9.49 S 24.11
 Mol.-Gew. 127 (kryoskop. in Campher)

2. Verhalten von **1** gegenüber CuCl und $\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$: 1–2 g (10–20 mMol) CuCl werden in 2–3 ccm halbkonz. Salzsäure gelöst und mit einer konz. wäbr. Lösung von 0.5 g (3.87 mMol) **1** versetzt. Es entsteht ein schmutziggelber Niederschlag, der sich rasch braun färbt und vermutlich im wesentlichen aus Cu_2S bestehen dürfte.

Eine konz. Lösung von 0.5 g (3.87 mMol) **1** in konz. Salzsäure wird unter Kühlung tropfenweise mit der äquiv. Menge SnCl_4 versetzt. Man erhält geringe Mengen eines farblosen Niederschlags, der sich IR-spektroskopisch eindeutig als NH_4Cl erweist.

3. Trifluordithioessigsäure (**2**) wird nach Vorschrift in Lit.¹⁾ erhalten. Ausb. ca. 70%. d_4^{22} 1.67; n_D^{25} 1.485.

$\text{C}_2\text{HF}_3\text{S}_2$ (146.2) Ber. C 16.43 H 0.69 F 39.00 S 43.87

Gef. C 16.18 H 1.64 F 39.11 S 43.88

4. Bis(trifluorothioacetyl)-disulfid (**3**): Gegen Ende der Destillation von **2** scheiden sich im Kühler bzw. in der Vorlage derbe farblose Kristalle ab, die gesammelt und mehrmals mit kaltem Petroläther gewaschen werden und sich als $(\text{CF}_3\text{CS})_2\text{S}_2$ (**3**) vom Schmp. 78° erweisen. Die Ausb. beträgt im Durchschnitt ca. 5%, bez. auf CF_3CONH_2 .

$\text{C}_4\text{F}_6\text{S}_4$ (290.3) Ber. C 16.53 S 44.18

Gef. C 16.23 S 43.77 Mol.-Gew. 288 (kryoskop. in Campher)

5. Darstellung der Schwermetallkomplexe von **2**: **5**, **6**, **7**, **8** und **9** werden nach folgender allgemeiner Methode dargestellt: 1–2 g (5–10 mMol) Schwermetallsalz werden in 10–20 ccm Wasser gelöst. Je nach Basizität des Metalls (vgl. Tab. 5) werden 2–3 g (25–37.5 mMol) Natriumacetat zugesetzt. Dann überschiebt man mit 10 ccm Äther, gibt 0.4 ccm (667 mg = 4.56 mMol) **2** zu und schüttelt kräftig durch. Der Niederschlag wird abgesaugt (**G 4**), mehrmals mit Äther und Wasser gewaschen und i. Hochvak. getrocknet.

4a und **4b**: 2–3 g (ca. 10 mMol) $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ werden in 20 ccm Wasser gelöst, mit 10 ccm Äther überschiebt und mit 0.8 ccm (1334 mg $\hat{=}$ 9.12 mMol) **2** versetzt. Die tiefviolette ätherische Lösung wird mit der wäbr. Phase von geringen Mengen eines gelben Niederschlags abfiltriert (**G 3**); anschließend trennt man die beiden Phasen. Das gelbe Produkt wird mit Wasser und Äther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Die ätherische Phase engt man auf 2 ccm ein, versetzt mit 100 ccm Petroläther und filtriert (**G 3**). Die blauschwarzen Kristalle wäscht man mehrmals mit Petroläther und trocknet sie i. Hochvak. Bei den beiden Verbindungen handelt es sich um das Mono- oder Dihydrat **4a** (gelb) und das Tetra- oder Penta-hydrat **4b** (blauschwarz) (vgl. Tab. 5 und 6).

Tab. 5. Darstellung und Eigenschaften der Schwermetallkomplexe von **2** (X = CF_3CSS)

| Verbindung | Metallsalz | Acetatzusatz | % Ausb. | Mol.-Gew. | Zers.-P. | Farbe |
|---|--|--------------|---------|-----------|----------|-------------|
| $\text{CuX}_2 \cdot (1-2)\text{H}_2\text{O}$ (4a) | $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ | — | 10 | 371.9*) | 60° | gelb |
| $\text{CuX}_2 \cdot (4-5)\text{H}_2\text{O}$ (4b) | $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ | — | 25 | 443.9**) | 40° | blauschwarz |
| AgX (5) | AgNO_3 | — | 75 | 253.1 | 80° | tiefgelb |
| $\text{CdX}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (6) | CdSO_4 | + | 30 | 438.7 | — | gelb |
| $\text{HgX}_2 \cdot \text{HgO}$ (7) | HgCl_2 | + | 50 | 707.8 | 80° | blaßgelb |
| TiX (8) | TiNO_3 | (+) | 75 | 349.5 | 60° | ocker |
| PbX_2 (9) | $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ | + | 70 | 497.5 | 40° | orange |

*) Ber. für $\text{CuX}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

**) Ber. für $\text{CuX}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$.

Tab. 6. Analysenwerte

| | C | | H | | Metall | | S | |
|--------------------------|-------|-------|------|------|--------|-------|-------|-------|
| | Ber. | Gef. | Ber. | Gef. | Ber. | Gef. | Ber. | Gef. |
| 4a ^{*)} | 12.91 | 13.12 | 0.54 | 1.09 | | | | |
| 4b ^{**)} | 10.82 | 11.23 | 2.27 | 2.61 | | | 28.91 | 27.20 |
| 5 | 9.49 | 10.00 | — | — | 42.64 | 42.15 | 25.35 | 25.36 |
| 6 | 10.94 | 10.55 | 0.92 | 0.96 | | | 29.22 | 26.94 |
| 7 | 6.77 | 7.46 | — | — | 56.75 | 55.95 | 18.45 | 15.50 |
| 8 | 6.87 | 6.71 | — | — | | | 18.35 | 17.46 |
| 9 | 9.66 | 8.73 | — | — | 41.65 | 43.52 | 28.91 | 27.20 |

^{*)} Ber. für $\text{CuX}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

^{**)} Ber. für $\text{CuX}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$.

[168/69]